

# 苏南地区水稻土表观络合能力的初步研究

陈家坊 武玫玲

(中国科学院南京土壤研究所)

在苏州地区水稻土发僵问题的研究中,曾指出:耕层土壤的总孔隙度和粗孔隙量低,细孔隙的比例高是发僵水稻土的孔隙特性(陈家坊等,1978)。同时也初步指出,发僵水稻土的耕层,在土壤胶体数量上,在还原过程中土壤有机物质可能提供的电子和配位基的相对多少,以及土壤交换性阳离子组成上,都表现出一定的特点。这些特点还同土壤的粗细孔隙比例和(或)土块抗压强度等相关<sup>1)</sup>(陈家坊等,1979)。因此弄清楚水稻土这方面的胶体化学性质,可为合理耕作提供理论上的依据,有助于培育良好的土壤结构。为此,我们把土壤的表观络合能力作为土壤化学表现之一,作一初步研究。

供研究用的土壤标本,采自群众在生产实践中发现的土壤发僵田块,及其相近邻的对比田块,均为湖积物发育的水稻土的耕层,大部分分布在平田上,其基本情况和其他测定值已有小结<sup>1)</sup>(陈家坊等,1975;1978;1979)。所有土壤的pH值在6.2—6.8之间;有机质含量大都在1.8—3.5%之间;游离氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )1.3—2.9%;粘粒22—30%,也有个别小于20%或大于40%。

## 一、试验方法和测定结果

土壤络合能力是土壤化学中一个受人注意的问题。通常是把土壤吸附的如铜、锌等金属离子,而又不能被钙、钾、铵等离子所置换的现象,作为土壤具有络合能力的表征(Broadbent, 1957; Mortensen, 1963)。虽然至今还没有把“金属离子-有机物质”的络合物及其配位基从土壤中分离出来,并取得确实验证的资料(Zunino et al., 1977)。同时还因土壤的复杂性,使土壤从溶液中吸附金属离子的机制出现许多不同的解释,而这些解释与“络合”一词的涵义又有所不同(Zunino et al., 1977)。但是土壤对金属离子具有络合(包括螯合)的能力,却为许多事实所揭示。例如灰化过程铁、锰的淋溶淀积现象,以及某些天然的和人工合成的螯合剂,可以提取土壤中金属离子和有机质(Mortensen, 1963; Wright et al., 1963);某些金属离子的络合物(包括螯合物)对微量营养元素具有的重要作用(Arthur Wallace, 1963)。

研究表明除一价碱金属离子外,他如Ca、Mg、Co、Zn、Mn、Cu、Fe、Al等离子,均可以与土壤有机物质形成不同稳定程度的不溶性或水溶性络合物(Mortensen, 1963),其中“铜-有机质”络合物的稳定性较高(Lehman, 1963; Schnitzer, 1969),因而 $\text{Cu}^{++}$ 能

1) 陈家坊、何群、邵宗臣,1977:苏州地区水稻土的交换性盐基状况。(未刊稿)

置换与土壤有机质络合的其他金属离子 (Henslock et al., 1953; Himes et al., 1957; Miller et al., 1958; Yoshida, 1969)。

基于以上事实以及土壤中的阳离子交换现象,我们拟用“交换点”和“络合点”以表示土壤的交换和络合能力,把土壤在不同处理情况下的化学表现,作一示意图如下。

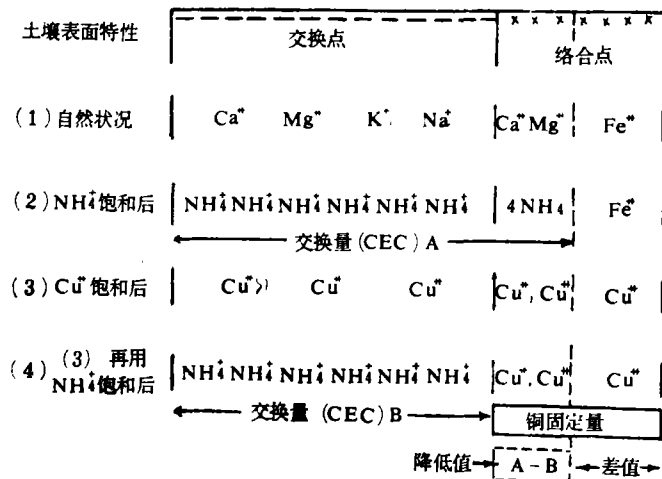


图1 不同情况下土壤化学表现的示意图

如图1所示意: (1) 在自然状况下,交换点一般为  $Ca^{++}$ 、 $Mg^{++}$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$  等阳离子所占;而部分络合点亦为  $Ca^{++}$ 、 $Mg^{++}$  所占,部分则为  $Fe^{++}$  所占。(2) 如以氯化铵溶液淋洗土壤以测定交换量 (CEC), 则  $NH_4^+$  不仅占据了全部交换点,而在络合点上的  $Ca^{++}$ 、 $Mg^{++}$  也能被  $NH_4^+$  所置换。(3) 应用氯化铜处理土壤时,则交换点和络合点全为  $Cu^{++}$  所占。(4) 此时如再用氯化铵处理,  $NH_4^+$  仅能将交换点上的  $Cu^{++}$  置换下来,而络合点上的  $Cu^{++}$ , 则依然不变。这样,我们就规定了以下测定步骤。

称等量土壤标本4份,置于小试管中,淹水培育一定时间,使在渍水条件下还原,以便活化土壤交换点和络合点。然后取出2份,用1N  $NH_4Cl$  (pH6.6左右)将管中土壤移入离心管中,并反复处理至铵饱和为止,继用乙醇洗去剩余的  $NH_4Cl$ ,而后用0.1N HCl提取,测定其中  $NH_4^+$ , 计算为交换量 (A)。并取平均值。

另2份标本,先用1N  $CuCl_2$  (pH5.6左右)将土壤移入离心管,并反复处理至土壤为  $Cu^{++}$  所饱和(图1),继用1N  $NH_4Cl$  反复处理至澄清液无  $Cu^{++}$  为止。此时情况则如图1(4)所示。用0.1N HCl提取,除测定其中的  $NH_4^+$  外,并用二乙基二硫氨基甲酸钠 (Nadiethyldithio-carbamate) 比色法测定铜 (中国医学科学院卫生研究所, 1973)。分别计算为铜固定量 (以下简称固定量) 和交换量 (B)。(A - B) 即为交换量降低值 (以下简称降低值)。

风干土和去除有机质以后的标本,除不经淹水还原这一处理外,其他测定步骤同上。

选用0.1N HCl作为  $NH_4^+$  和  $Cu^{++}$  的提取剂,既可减少因酸度过大而使土壤中其它有机氮进入溶液,也能比较完全地提取固定态铜 (Lews et al., 1961; Cottenie et al., 1974)。含有  $CaCO_3$  的土壤,  $Cu^{++}$  有可能形成基性碳酸铜而沉淀 (Tobia et al., 1958;

Misra et al., 1961)。溶液的 pH 值较高时也会发生铜固定量猛增。所以本试验中所采用的土壤标本其 pH 值均小于 7.0, 氯化铵溶液 pH 值亦保持在微酸性。

测定结果分别列为表 1、2。表 1 中所列土壤, 凡有×者均为发僵土壤标本, 其它是同一地区而没有发僵现象的标本。

表 1 渍水还原后土壤交换量降低值和铜固定量(毫克当量/100 克土)

土 号	降低值	固定量	土 号	降低值	固定量	土 号	降低值	固定量
无-1	2.22	7.84	无-17	3.10	9.44	7422*	2.90	4.00
无-2×	1.78	8.42	无-18×	3.42	8.16	7423*×	2.44	5.16
无-3	2.58	8.40	无-19	2.88	8.58	74001	3.71	4.42
无-4×	2.04	4.54	练-3×	5.53	9.00	74003	2.74	10.7
无-6	2.77	7.80	练-7×	5.43	13.0	74004×	2.78	7.65
无-7×	2.12	8.70	常-1	2.68	4.24	74005	2.52	7.54
无-8	1.66	8.64	常-5×	0.15	1.70	74006	3.21	11.2
无-9×	1.99	6.14	常-6	0.81	6.96	74007	3.36	11.6
无-12×	0.94	3.94	7415*×	1.51	6.84	74008×	2.18	6.68
无-13	1.18	4.60	7420*	3.23	8.06	—	—	—

\* 7422-3 为 1974 年采集的老田埂下土及其对照, pH 值均为 6.8, 有机质分别为 2.31%、2.53%; 与 7415、7420 等四个标本, 游离铁和络合态铁均未测定。

表 2 风干土的交流量降低值和铜固定量(毫克当量/100 克土)

土 号	降低值	固定量	土 号	降低值	固定量	土 号	降低值	固定量
无-3	2.42	7.88	练-7	2.69	4.86	74003	1.74	5.80
无-6	1.89	4.06	7415	0.91	7.87	74006	1.85	9.44
无-17	0.27	2.52	7420	1.50	5.07	74008	1.23	9.24
练-3	0.35	4.04	74001	1.24	4.29	—	—	—

## 二、铜固定量和土壤表观络合能力

按图 1 所示, 铜固定量与交换量降低值和络合态铁之间, 有一数量关系, 即  $y = bx + c$ , 式中  $y$  为固定量,  $x$  为降低值加络合态铁(均以每 100 克风干土的毫克当量数表示), 且  $b$  值应接近于 1,  $c$  值应趋近于零。计算结果如表 3, 可以看出, 测定络合态铁时的土壤状

表 3 铜固定量同降低值与络合态铁之和的相关系数和常数

顺序号	测定络合态铁时土壤状况	标本数	$b$	$c$	相关系数( $r$ )	显著水平( $P$ )
1	风干	18	1.1	4.0	0.667	<0.01
2	渍水还原	18	1.0	3.7	0.646	<0.01
3	风干	25	1.2	4.0	0.594	<0.01

况不论是风干还是渍水还原, 其  $c$  值均在 3.7—4.0 间,  $b$  值基本上接近于 1。就是说  $y$  值在  $c$  值以上时, 基本上随  $x$  成等当量变化。 $c$  值偏高表明土壤对  $\text{Cu}^{++}$  还可能存在另一

种形态的吸附,更可能是由于络合态铁还没有完全提出的缘故,也许还与其他络合态金属离子存在有关。因此,可以初步认为本试验条件下,铜固定量在一定程度上反映了土壤的络合能力,但两者间还不能等同。

铜固定量同土壤粘粒含量和土壤 pH 值无相关性。但与土壤有机质含量之间的相关性: 在 13 个“僵土”中,  $r^2$  达 0.49, 反映了其有机质对铜的吸附上有较多的共性。但在 16 个“松”土和全部测试土样中, 相关性则消失 ( $r^2$  值分别为 0.03 和 0.07)。这表明土壤发僵与否, 在有机质特性上可能有所不同, 但是不能用铜固定量来区分。同时也多少表明土壤对铜的固定并非全是有机质的化学表现。交换量降低值是因铜固定而引起的。因此, 从固定量中减去降低值, 所得“差值”占固定量的百分比就显示出它与土壤有机质含量以及土壤有机质的 C/N 比呈一定的负相关(图 2、3)。可见该“差值”所反映的土壤性

质的发生条件, 与影响土壤有机质积累和 C/N 比的水分条件相反, 而在比较湿润条件下的土壤, 此差值一般较低。多数的对比标本中, 这一“差值”均是僵土较低(表 1)。表 4 是图 2、3 的补充, 如将图左下方两个“点”(土壤为 74003 和

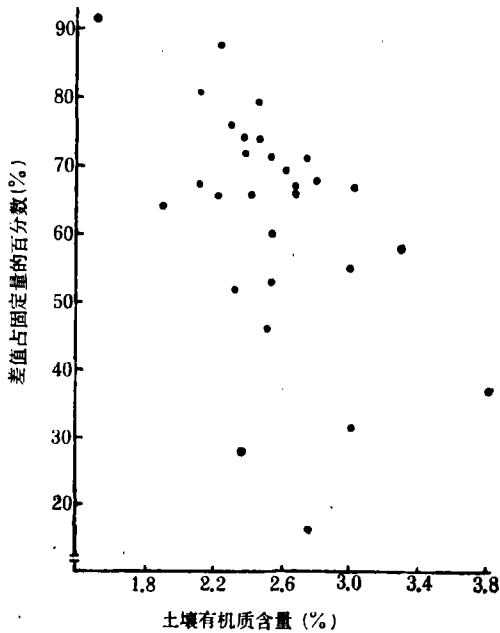


图 2 土壤有机质含量(%)同“差值”占固定量百分数的关系

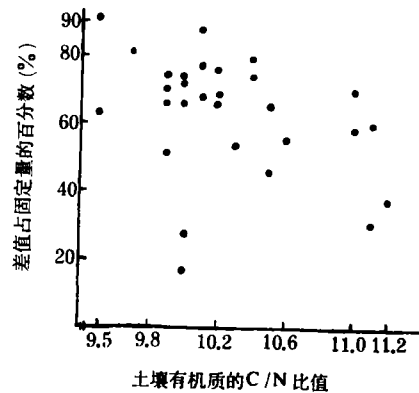


图 3 土壤有机质 C/N 比值与“差值”占固定量百分数的关系

表 4 差值占固定量百分比 ( $y$ ) 与土壤有机质含量 ( $x_1$ ) 和 C/N 比值 ( $x_2$ ) 的相关系数

标本数	$x_1$ 与 $y$ 的相关性			$x_2$ 与 $y$ 的相关性		
	$r$	$r^2$	$P$	$r$	$r^2$	$P$
29	-0.471	0.22	<0.01	-0.323	0.10	<0.1
27*	-0.623	0.39	<0.001	-0.588	0.35	<0.01

\* 排除 <74003> <7422> 两标本以后。

7422) 作为特殊情况予以排除, 则相关性更高。

根据以上的讨论, 如把土壤中的有机质用  $H_2O_2$  去除, 则铜固定量可以减少到与降低值相接近的水平(表 5)。至于土壤风干过程而引起土壤胶体性质的变化, 反映在铜固定

量上除二个有所增高外,其它均下降(表1、2)。

表5 土壤去有机质后的变化

标本号	无-3	无-6	无-17	下蜀系黄土	蒙脱土
剩余有机质(%)	0.51	0.28	0.32	0.77	—
铜固定量(毫克当量/100克)	1.26	1.50	2.58	1.78	0.55
降低值(毫克当量/100克)	1.44	1.48	2.01	1.27	0

### 三、交换量降低值的初步分析

图1所示,交换量降低值反映了土壤“络合点”的部分,与另一部分比较,其特性是:

在自然条件下,经渍水还原后土壤含有较多的低铁离子,这些低铁离子并未占据这部分的“络合点”,它仍在阳离子交换过程中起作用,但土壤一经 $\text{Cu}^{++}$ 处理后,这些“点”紧紧地吸持了铜离子,而其本身却为铜离子所堵塞,消失了阳离子交换过程中的作用。这样,就反映在阳离子交换量的下降。降低值与土壤有机质间无相关性。但是降低值同无机胶体的相关性却较好。

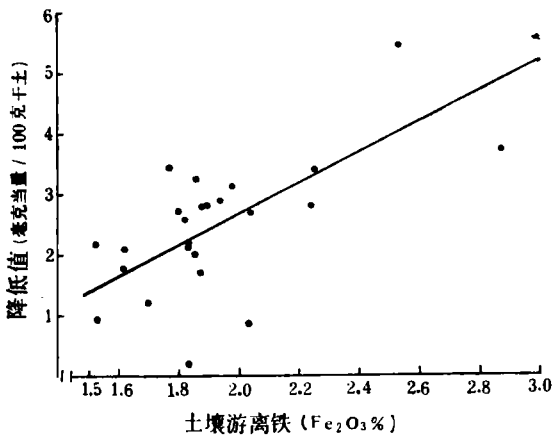


图4 土壤游离铁与降低值的关系

图4表明降低值同土壤中游离 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量具有正相关(标本数为25,  $r = 0.711$ ,  $r^2 = 0.51$ ; 游离铁为连二亚硫酸钠和柠檬酸钠提取)。

当然降低值还与土壤粘粒含量(陈家坊等, 1975; 1978)呈良好的正相关(标本数为25,  $r = 0.798$ ,  $r^2 = 0.64$ )。这不仅因为层状矿物也可从含铜0—10 ppm的0.1N  $\text{CaCl}_2$ 溶液中选择吸收其中铜离子(McLaren et al., 1973),而且更重要地是因供试标本的母质相同时,其游离 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和粘粒含量(%)间亦呈良好的相关(标本数为25,  $r = 0.796$ ,  $r^2 = 0.63$ )。

### 四、小 结

1. 铜固定量虽在一定程度上反映了土壤表观络合能力,但不是等同,其原因可能是复杂的。例如焦磷酸钠能否将络合态铁完全提取,或是否还有其他络合态金属离子存在。

2. 铜固定量如在一定程度上作为土壤表观络合能力,那么它又可分解为两部分(图1),一是以降低值为表现形式,另一则以“差值”为表征。两者同土壤的其它基本性质的关系是有明显区别的。

3. 一般看来,发僵土壤的“差值”较低。该值与土壤有机质间具有一定的相关性,但又受固定量的制约。

4. 降低值所反映的“点”,在还原条件下并不易为  $Fe^{++}$  所占,仍能参与阳离子交换反应。但一旦被铜离子占据后,就失去了“交换点”的作用,成为“络合点”。与差值的区别还在于:降低值与土壤有机质含量无相关性,但与游离铁、粘粒含量等却呈良好的正相关( $r^2 > 0.50$ )。

### 参 考 文 献

- 中国医学科学院卫生研究所, 1973: 水质分析法。128 页, 人民卫生出版社。
- 陈家坊、武玫玲、何群、刘彬, 1975: 苏州平田地区水稻土发僵问题的探讨。土壤, 第 6 期, 286—291。
- 陈家坊、赵诚斋、周正度, 1978: 苏州地区水稻土发僵田块耕层的土壤孔隙特性。土壤, 第 3 期, 81—85。
- 陈家坊、何群, 1979: 中性水稻土的胶体含量及其对土壤物理性质的影响。土壤, 第 2 期(印刷中)。
- Arthur Wallace, 1963: Role of chelating agents on the availability of nutrients to plants. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 27:176—179.
- Broadbent, F. E., 1957: Soil organic matter-metal complexes. II. Soil Sci., 84:127—131.
- Cottenie, A. & Kiekens, L., 1974: Exchange of Zn, Mn, Cu and Fe in relation to saturation of the soil complex. cf. Soils and Fertil., 36(4)[797].
- Henslock, G. A. & Low, P. F., 1953: Mechanisms for relation of manganese in colloidal fraction of soil. Soil Sci., 76:331—343.
- Himes, F. L. & Barber, S. A., 1957: Chelating ability of soil organic matter. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 21:368—372.
- Lehman, D. S., 1963: Some principles of chelation chemistry. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 27:161—170.
- Lewis, T. E. & Broadbent, F. E., 1961: Soil organic matter-metal complexes: 4. Soil Sci., 91:393—399.
- McLaren, R. G. & Crawford, D. V., 1973: Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils. J. Soil Sci., 24:443—452.
- Miller, M. H. & Ohlrogge, A. F., 1958: Water soluble chelating agents in organic matter. (I). Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 22:225—228.
- Misra, S. G. & Sharma, M. D., 1961: Studies on the release of adsorbed copper by soil and compost. Soil and Plant Food, 6:103—105.
- Mortensen, J. L., 1963: Complexing of metals by soil organic matter. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 27:179—186.
- Schnitzer, M., 1969: Reactions between fulvic acid, A soil humic compound and inorganic soil constituents. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 33:75—81.
- Tobia, S. K. & Hanna, A. S., 1958: Effect of copper sulfate added to irrigation water on copper status of Egyptian soils. Soil Sci., 85:302—306.
- Wright, J. R. & Schnitzer, M., 1963: Metallo-organic interactions associated with podzolization. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 27:171—176.
- Yoshida, M., 1969: Effect of copper on the extraction of exchangeable aluminum in humus rich acid soil. Soil Sci. and Plant Nutr., 15:132.
- Zunino, H. & Martin, J. P., 1977: Metal-binding organic macromolecules in soils. (I) Soil Sci., 123:65—76.

## A PRIMARY STUDY ON THE APPARENT COMPLEX-ABILITY OF PADDY SOILS IN SOUTHERN JIANGSU

Chen Chia-fang and Wu Mei-ling.

(*Nanjing Institute of Soil Science, Academia Sinica*)

### Summary

A soil sample submerged in water previously was saturated with  $\text{Cu}^{++}$  by 1 *N*  $\text{CuCl}_2$ , and its cation exchange capacity was then determined by leaching with 1 *N*  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . However, the cation exchange capacity obtained was always lower than untreated samples. This indicated that certain amounts of  $\text{Cu}^{++}$  were attracted by exchange site. The  $\Delta$  value of CEC showed a well positive correlation with dithionite-citrate soluble  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and clay content of the soil samples used in present experiment. ( $r^2 = 0.51$  for Fe and  $r^2 = 0.64$  for clay;  $n = 25$ )

The total amount of fixed  $\text{Cu}^{++}$ , including a part of complexed form was determined colorimetrically in the same extracting solution used for CEC measurement of soils treated with  $\text{Cu}^{++}$ . It was showed that there is not any correlation between the total amount of fixed  $\text{Cu}^{++}$  and the organic matter or clay content of the samples. However, the difference between the amount of fixed  $\text{Cu}^{++}$  and  $\Delta$  value of CEC was correlated with the organic matter content and C/N ratio of soils.